

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): BANNO, Kimiyo et al.

Application No.:

Group:

Filed: March 4, 2002

Examiner:

For: PREGEL COMPOSITIONS FOR POLYMER GEL ELECTROLYTES, METHOD OF DEHYDRATING PREGEL COMPOSITIONS, SECONDARY CELL, AND ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR



LETTER

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

March 4, 2002
0171-0828P

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-062832	03/07/01

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 
GERALD M. MURPHY, JR.
Reg. No. 28,977
P. O. Box 747
Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/ka

BANNO, Kimiyo et al

March 4, 2002

BSKB, WP

(703) 205-8000

0171-0828P

1 of 1

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-062832

出 願 人

Applicant(s):

日清紡績株式会社

11046 U.S. PTO

10/086886

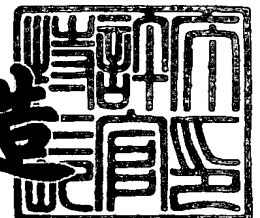


03/04/02

2001年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103150

【書類名】 特許願

【整理番号】 13002

【提出日】 平成13年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
 研究開発センター内

 【氏名】 畑 紀美代

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社
 研究開発センター内

 【氏名】 佐藤 貴哉

【特許出願人】

 【識別番号】 000004374

 【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079304

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103595

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003207

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子ゲル電解質用プレゲル組成物及びその脱水方法並びに二次電池及び電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に添加してこれをゲル化することにより高分子ゲル電解質を得るプレゲル組成物であって、含水率（カールフィッシャー滴定値）が 1, 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする高分子電解質用プレゲル組成物。

【請求項 2】 少なくとも一種の反応することにより高分子ゲル電解質を形成することが可能な物質を含む請求項 1 記載の反応性プレゲル組成物。

【請求項 3】 少なくとも一種の反応性二重結合を有する化合物を含む請求項 1 記載のプレゲル組成物。

【請求項 4】 少なくとも一種の線状高分子化合物又は分岐線状高分子化合物と反応性二重結合を有する化合物とを含む請求項 1 記載のプレゲル組成物。

【請求項 5】 少なくとも一種のイソシアネート化合物を含む請求項 1 記載のプレゲル組成物。

【請求項 6】 共沸剤として有機電解液用の非水溶媒の存在下で共沸蒸留することにより得られた請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のプレゲル組成物。

【請求項 7】 電解室塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に添加してこれをゲル化することにより高分子ゲル電解質を得るためのプレゲル組成物を共沸剤として有機電解液用の非水溶媒の存在下で共沸蒸留して、上記プレゲル組成物中の含水率（カールフィッシャー滴定値）を 1, 0 0 0 p p m 以下に低減することを特徴とする高分子ゲル電解質用プレゲル組成物の脱水方法。

【請求項 8】 正極と負極と電解質とを含む二次電池において、上記電解質が、電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のプレゲル組成物を添加してゲル化することにより得られた高分子ゲル電解質であることを特徴とする二次電池。

【請求項 9】 一对の分極性電極間に電解質を介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電解質が、電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のプレゲル組成物を添加してゲル化することにより得られた高分子ゲル電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学的に安定な高分子ゲル電解質を得ることができる高分子ゲル電解質用プレゲル組成物、その脱水方法、並びにこのプレゲル組成物を用いた高分子ゲル電解質を含む二次電池及び電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

最近、非水二次電池及び電気二重層キャパシタの電解質として、電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液をプレゲル組成物でゲル化した高分子ゲル電解質が用いられている。この場合、このような高分子ゲル電解質は、電気化学的に安定であることが必要であり、このためには有機電解液は勿論、プレゲル組成物も十分に脱水されていることが必要である。十分に脱水されていないプレゲル組成物や、電気化学的特性を低下させるような有機溶媒が残存していたり、電解質、電極表面、セパレータに吸着してしまうような不純物が残存していたり、重合が開始されていることにより粘度が上がり、十分にセパレータや電極に浸透することのできないプレゲル組成物は好ましくない。

【0003】

プレゲル組成物を脱水する方法としては、従来から行われている、

(1) 有機電解液をモレキュラシーブ、アルミナ微粒子等の脱水吸着剤を使用して脱水する方法（特開平 1 0 - 3 3 4 7 3 0 号公報）

(2) 一般的なポリマー脱水の方法である加温して蒸留脱水又は共沸脱水させる方法（特開平 1 1 - 2 1 7 3 5 0 号公報）

を応用して、補助溶媒で粘度を低下させ、脱水吸着剤を用い脱水する方法、蒸留による脱水方法等が容易に考えられる。

【0004】

しかしながら、モレキュラシーブ、アルミナ微粒子等の脱水吸着剤を使用した脱水方法は、

- ①粘度を低下させるために用いる補助溶媒が残存してしまう、
- ②モレキュラシーブ、アルミナ微粒子由来の不純物が入る、
- ③モレキュラシーブ、アルミナ微粒子が電解質、負極表面、セパレータに付着、残存してしまう、
- ④水分率がそれほど低下しない

等の理由により電気化学的悪影響を及ぼす。また、蒸留による脱水方法は、

- ①高温で長時間を要するため、反応性二重結合を有する化合物が重合を開始する
 - ②共沸蒸留の場合には、共沸剤として用いた有機溶媒が残存し、電気化学的特性を低下させる
- という問題がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、十分に脱水され、低含水率の高分子ゲル電解質用プレゲル組成物、このような低含水率のプレゲル組成物を得るための脱水方法、並びに上記低含水率のプレゲル組成物を用いた高分子ゲル電解質を含む二次電池及び電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、プレゲル組成物をその共沸剤として有機電解液用非水溶媒を用いて脱水を行うことにより、従来より含水率の低いプレゲル組成物を従来より時間、温度もかけずに安易に得ることができ、また共沸剤として電池又はキャパシタ溶媒である有機電解質用非水溶媒を用いるため、たとえこれがプレゲル組成物中に残存しても、電池性能又はキャパシタ性能に悪影響を及ぼすことがないことを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 0 7 】

従って、本発明は、下記プレゲル組成物及びその脱水方法、並びに二次電池及

び電気二重層キャパシタを提供する。

請求項 1 :

電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に添加してこれをゲル化することにより高分子ゲル電解質を得るプレゲル組成物であって、含水率（カールフィッシャー滴定値）が 1, 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする高分子電解質用プレゲル組成物。

請求項 2 :

少なくとも一種の反応することにより高分子ゲル電解質を形成することが可能な物質を含む請求項 1 記載の反応性プレゲル組成物。

請求項 3 :

少なくとも一種の反応性二重結合を有する化合物を含む請求項 1 記載のプレゲル組成物。

請求項 4 :

少なくとも一種の線状高分子化合物又は分岐線状高分子化合物と反応性二重結合を有する化合物とを含む請求項 1 記載のプレゲル組成物。

請求項 5 :

少なくとも一種のイソシアネート化合物を含む請求項 1 記載のプレゲル組成物。

請求項 6 :

共沸剤として有機電解液用の非水溶媒の存在下で共沸蒸留することにより得られた請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のプレゲル組成物。

請求項 7 :

電解室塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に添加してこれをゲル化することにより高分子ゲル電解質を得るためのプレゲル組成物を共沸剤として有機電解液用の非水溶媒の存在下で共沸蒸留して、上記プレゲル組成物中の含水率（カールフィッシャー滴定値）を 1, 0 0 0 p p m 以下に低減することを特徴とする高分子ゲル電解質用プレゲル組成物の脱水方法。

請求項 8 :

正極と負極と電解質とを含む二次電池において、上記電解質が、電解質塩を非

水溶媒に溶解した有機電解液に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のプレゲル組成物を添加してゲル化することにより得られた高分子ゲル電解質であることを特徴とする二次電池。

請求項 9

一対の分極性電極間に電解質を介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記電解質が、電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のプレゲル組成物を添加してゲル化することにより得られた高分子ゲル電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【0008】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係る高分子ゲル電解質用プレゲル組成物は、含水率（カールフィッシャー滴定値）が 1, 0 0 0 p p m 以下、好ましくは 5 0 0 p p m 以下、より好ましくは 2 0 0 p p m 以下、更に好ましくは 1 0 0 p p m 以下、特に好ましくは 5 0 p p m 以下、最も好ましくは 3 0 p p m 以下である。

【0009】

ここで、上記プレゲル組成物としては、

（I）反応性二重結合を有する化合物、（I I）線状高分子化合物あるいは分岐線状高分子化合物と反応性二重結合を有する化合物、又は（I I I）分子中にイソシアネート基を有する化合物とこのイソシアネート基と反応可能な 2 つ以上の活性水素基を有する化合物、というような、加熱又は紫外線、電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、三次元網目構造を形成し、電解質塩を非水溶媒に溶解してなる有機電解液をゲル化させる作用のあるものである。

【0010】

上記（I）～（I I I）の高分子材料を用いると、高い接着性を有するため、高分子ゲル電解質の物理強度を向上させることができる。また、（I I）線状高分子化合物あるいは分岐線状高分子化合物と反応性二重結合を有する有機化合物は、相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を形成するため、電解質溶媒分子、及びイオン分子との親和性が高く、また、イオンの移動性が高く、電解質塩を高濃度に溶解でき、高いイオン導電性を有するものである。

【0011】

具体的には、上記（I）反応性二重結合を有する化合物としては、①不飽和ポリウレタン化合物、②ポリオキシアルキレン成分を含有する不飽和化合物、③上記①、②以外の反応性二重結合を有する化合物が挙げられる。

【0012】

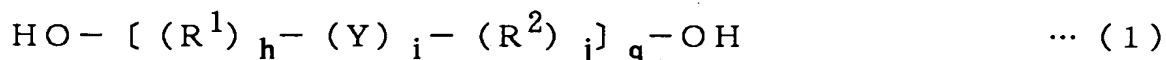
①不飽和ポリウレタン化合物としては、（A）分子中に少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、（B）ポリオール化合物と、（C）ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて（D）鎖延長剤とを反応させてなるものが好ましい。

【0013】

（A）成分の不飽和アルコールとしては、分子中に少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基とヒドロキシル基とを有するものであれば特に制限されず、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

【0014】

（B）成分のポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体、エチレングリコール・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオールなどを用いることができるが、特に、下記一般式（1）で示されるものが好ましい。



【0015】

上記式（1）中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10、好ましくは1～6の二価炭化水素基、特にアルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、

トリメチレン基、プロピレン基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基などが挙げられる。

【0016】

Yは $-COO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-NR^3CO-$ (R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-O-$ 又はフェニレン基等のアリーレン基を示す。

【0017】

h, i, jは0又は1～10の整数、qは1以上、好ましくは5以上、より好ましくは10～200の数を示す。

【0018】

この場合、(B)成分のポリオール化合物の数平均分子量は好ましくは400～10,000、より好ましくは1,000～5,000の範囲である。

【0019】

(C)成分のポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

【0020】

上記不飽和ポリウレタン化合物には、上記(A)～(C)成分以外にも、必要に応じて鎖延長剤を配合することが好ましい。このような鎖延長剤としては、通常熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成に用いられているものを用いることができる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス(β -ヒ

ドロキシエチル) テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0021】

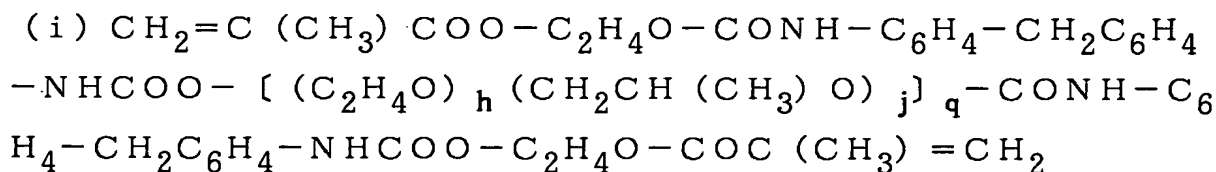
なお、上記(B)成分のポリオール化合物と(C)成分のポリイソシアネート化合物とを予め反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いることもできる。

【0022】

なお、(A)成分の不飽和アルコール100質量部に対して(B)成分のポリオール化合物を100～20,000質量部、好ましくは1,000～10,000質量部、(C)成分のポリイソシアネート化合物を80～5,000質量部、好ましくは300～2,000質量部、更に必要に応じて(D)成分の鎖伸長剤を5～1,000質量部、好ましくは10～500質量部添加することが好ましい。

【0023】

このようにして得られる不飽和ポリウレタン化合物として具体的には、以下に示す化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。



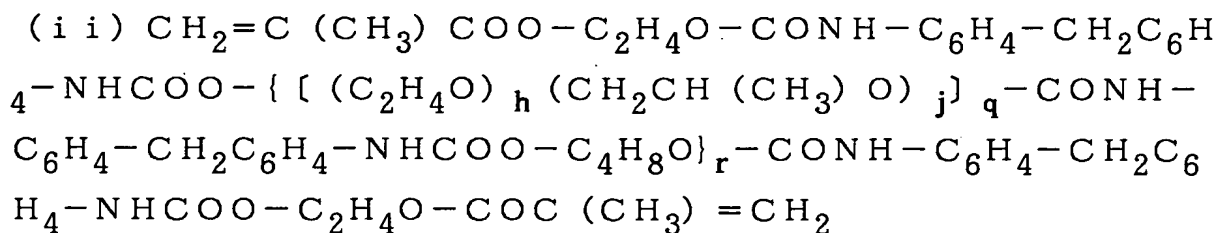
(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim7$ である)

(A)成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B)成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(1)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3,000)

(C)成分：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート



(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim 7$ 、 $r=2\sim 20$ である)

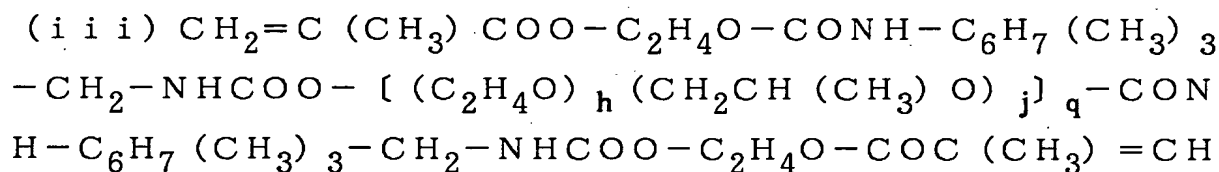
(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(1)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3,000)

(C) 成分：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(D) 成分：1,4-ブタンジオール



2

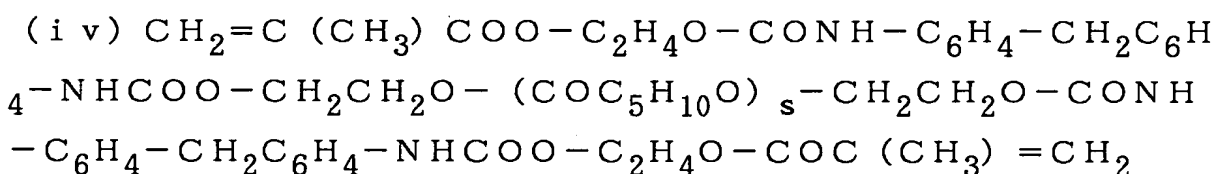
(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim 7$ である)

(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(1)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3,000)

(C) 成分：イソホロンジイソシアネート



(但し、 $s=20\sim 30$ である)

(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：ポリカプロラクトンジオール(数平均分子量約3,000)

(C) 成分：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0024】

得られる不飽和ポリウレタン化合物の数平均分子量は、好ましくは1,000～50,000、より好ましくは3,000～30,000の範囲である。数平

均分子量が小さすぎると硬化ゲルの架橋点間分子量が小さくなり、高分子ゲル電解質の可撓性が低くなりすぎる場合がある。一方、大きすぎるとゲル硬化前の高分子電解質溶液の粘度が大きくなり、二次電池や電気二重層キャパシタに組入れる際に困難になる場合がある。

【0025】

なお、不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマーを併用してもよい。不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。アクリロニトリル、メタクリロニトリルを併用した場合は、イオン導電性を妨げず、加えてフィルムの強度を向上させることができるので好ましい。この場合、不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマー成分の配合割合は、ゲル硬化前の電解質溶液1リットル中の不飽和二重結合基モル等量が0.5～5.0、好ましくは1.0～2.5である。モル等量が小さすぎると十分な架橋反応が起こらずゲル化しない場合がある。一方、大きすぎると架橋点間分子量が小さくなり高分子ゲル電解質の可撓性が低くなりすぎる場合がある。

【0026】

また、②ポリオキシアルキレン成分を含有する不飽和化合物としては、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1,000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（重量平均分子量400）、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1,000）、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（重量平均分子量400）、上記①の不飽和ポリウレタン化合物等の分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物が挙げられる。

【0027】

③の、①、②以外の不飽和化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジアクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレートなどが挙げられる。

【0028】

また必要に応じて、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基又はメタクリル酸基を1つ有する化合物を添加することができる。更に、N-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物など、又はその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。

【0029】

上記の反応性二重結合を有する化合物を反応させて、三次元網目構造を形成するためには、分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。即ち、メタクリル酸メチルのような反応性二重結合を1つしか持たな

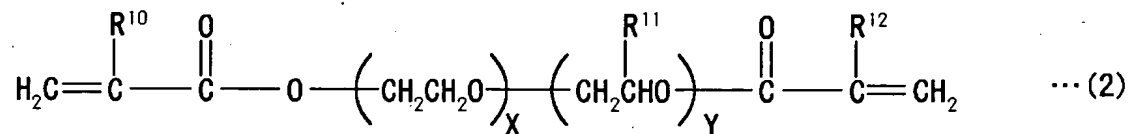
い化合物だけでは三次元網目構造を形成することはできないので、一部に少なくとも反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。

【 0 0 3 0 】

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、上記①の不飽和ポリウレタン化合物、又は下記一般式(2)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これらと下記一般式(3)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを組み合わせる用いることが推奨される。なお、不飽和ポリウレタン化合物とポリオキシアルキレン成分を含有する不飽和化合物とでは、物理強度などの観点から不飽和ポリウレタン化合物の方が好ましい。

【 0 0 3 1 】

【 化 1 】

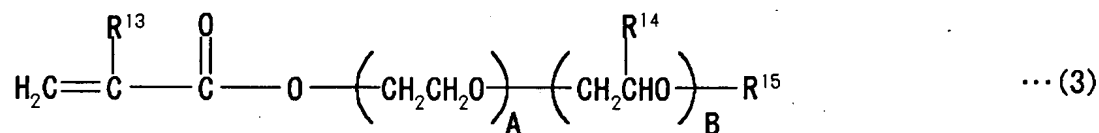


【 0 0 3 2 】

(但し、式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $X+Y$ は100以下、特に1~30であることが好ましい。特に R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。)

【 0 0 3 3 】

【化 2】



【0034】

(但し、式中、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} は水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $A+B$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。)

【0035】

上記①の不飽和ポリウレタン化合物、又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、高分子電解質組成物中で加熱又は電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、或いは混合物を加熱することにより三次元網目構造を形成することができる。

【0036】

この場合、一般には上記①の不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物は、これのみを反応させて三次元網目構造を形成することができるが、上述したように、不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、更に一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。これは、このモノエステル化合物の添加によって三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入することができるためである。

【0037】

なお、不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジ

エステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物の組成比は、特に限定されないが、質量比で〔不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物／ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物〕＝0.2～10、特に0.5～5の範囲が膜強度向上の点から好ましい。

【0038】

上記（I）成分の反応性二重結合を有する化合物の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して1～40質量%、好ましくは3～20質量%である。

【0039】

次に、上記（II）線状高分子化合物あるいは分岐線状高分子化合物と反応性二重結合を有する化合物の組合せについて説明する。この場合、これらの化合物を用いて、相互侵入構造又は半相互侵入網目構造を形成するが、このような2種以上の化合物としては、

- （イ）（a）ヒドロキシアルキル多糖類誘導体
- （ロ）（b）ポリビニルアルコール誘導体
- （ハ）（c）ポリグリシドール誘導体

のいずれかと（I）上記反応性二重結合を有する化合物とを組合せたプレゲル組成物などが挙げられる。

【0040】

上記（イ）（a）成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、（i）セルロース、プルラン、デンプンなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、（ii）プロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、（iii）グリシドール又は3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類などが挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部又は全てがエステル結合あるいはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものである。

【0041】

上記多糖類としては、例えばセルロース、デンプン、アミロース、アミロペク

チン、プルラン、カードラン、マンナン、グルコマンナン、アラビナン、キチン、キトサン、アルギン酸、カラゲナン、デキストランなどが挙げられ、用いる多糖類の分子量、分岐構造の有無、多糖類の構成糖の種類、配列などの制約はないが、入手のし易さなどの点から特にセルロースとプルランが好ましい。

【0042】

また、ジヒドロキシプロピルセルロースの合成方法は、米国特許第4096326号公報に記載されている。また、その他のジヒドロキシプロピル多糖類の合成は公知の方法により合成可能である〔佐藤ら、Makromol. Chem., 193, 647 (1992), 又はMacromolecules 24, 4691 (1991)〕。

【0043】

使用できるヒドロキシアルキル多糖類はモル置換度が2以上のものである。モル置換度が2より小さい場合、イオン導電性金属塩類を溶解する能力が低すぎて使用することができない。モル置換度の上限は30、好ましくは20である。モル置換度が30より高いヒドロキシアルキル多糖類を工業的に合成することは、工業的製造コストや合成操作の煩雑さから考えて困難な場合がある。また無理をして製造し、モル置換度を30より増大させたとしても、モル置換度の増大による導電性の増加はそれほど期待できないと考えられる。

【0044】

(a) 成分として上記ヒドロキシアルキル多糖類の分子鎖の末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 R^4CO- 基 (R^4 は非置換又は置換一価炭化水素基)、 R^4_3Si- 基 (R^4 は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^5)_m-$ 基 (R^5 は炭素数2~5のアルキレン基、 m は1~100の整数) 及びリン原子を含む基から選ばれる1種又は2種以上の一価の基によって封鎖されたヒドロキシアルキル多糖類誘導体を用いる。

【0045】

上記非置換又は置換の一価炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 $H(OR^5)_m-$ 基、アミノ基、アミノアルキル基

、ホスホノ基などで置換したものをを用いることができ、特に炭素数1～10のものが好ましい。

【0046】

なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

【0047】

上記(a)成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して0.01～30質量%、好ましくは0.5～20質量%である。

【0048】

次に、(ロ)のプレゲル組成物を構成する(b)成分のポリビニルアルコール誘導体は、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基(ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計)の一部又は全部が置換されたものである。

【0049】

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上、好ましくは30以上、更に好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。なお、上記平均重合度の上限は2,000以下、特に200以下であることが好ましい。また、ここでの平均重合度は数平均重合度である。重合度があまりに高い高分子化合物は、粘度が高くなりすぎ、取り扱いが難しくなるので、好ましい重合度の範囲は20～500量体である。

【0050】

ここで、上記ポリビニルアルコール単位は、ポリビニルアルコール誘導体の主鎖を構成し、下記一般式(4)で示されるものである。

【0051】

【化 3】



【0052】

上記式(4)において、 n は20以上、好ましくは30以上、更に好ましくは50以上であり、また、その上限は2,000以下、特に200以下であることが好ましい。

【0053】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記平均重合度範囲を満たし、かつ分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが好適であるが、特に制限されず、上記平均重合度範囲を満たし、かつポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマル化されたポリビニルホルマル、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

【0054】

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されていることが好ましい。

【0055】

なお、平均のモル置換度(MS)は、仕込み質量と反応生成物の質量を正確に測定することで算出できる。例えば、PVA10gをエチレンオキシドと反応させ、得られたPVA誘導体の量が15gであった場合を考える。PVAの単位は $\text{---}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}))\text{---}$ であるから、単位分子量は44である。一方、反応

生成物であるPVA誘導体は、 $-(CH_2CH(OH))_n-$ の $-OH$ 基が $-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ 基になったものであるから、その単位分子量は $44 + 44n$ である。従って、反応に伴う質量増加分は $44n$ に相当するので、下記の通りとなる。

【0056】

【数1】

$$\frac{PVA}{PVA誘導体} = \frac{44}{44 + 44n} = \frac{10g}{15g}$$

$$440 + 440n = 660$$

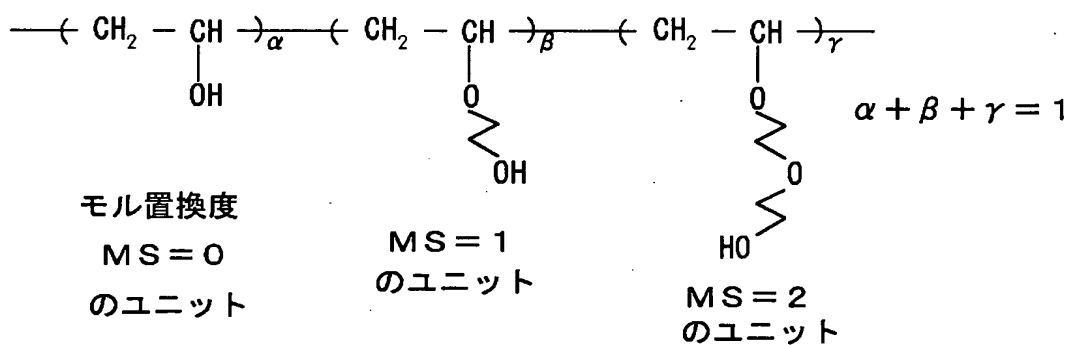
$$n = 0.5$$

【0057】

それ故、上記の例では $MS = 0.5$ と計算できる。なお、この値はあくまで平均のモル置換度を表しているにすぎない。即ち、未反応のPVA単位の量や反応によって導入されたオキシエチレン基の長さは特定できない。

【0058】

【化4】



$$\text{平均の} MS = \frac{0 + 1 + 2}{3} = 1$$

【0059】

ここで、上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にオキシアルキレン含有基を導入する方法としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分

子化合物にエチレンオキシド等のオキシラン化合物を反応させる方法、又は、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物に水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物を反応させる方法が挙げられる。

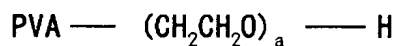
【 0 0 6 0 】

上記①の方法では、オキシラン化合物としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びグリシドールから選ばれる 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 6 1 】

この場合、エチレンオキシドを反応させれば、下記式で示されるようにオキシエチレン鎖が導入される。

【化 5】

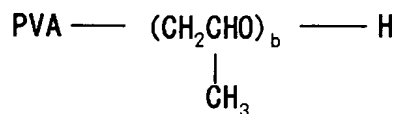


〔但し、 $a = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。〕

【 0 0 6 2 】

また、プロピレンオキシドを反応させれば、通常、下記式で示されるようにオキシプロピレン鎖が導入される。

【化 6】



〔但し、 $b = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。〕

更に、グリシドールを反応させれば、下記式で示されるように 2 つの分岐鎖①，②が導入される。

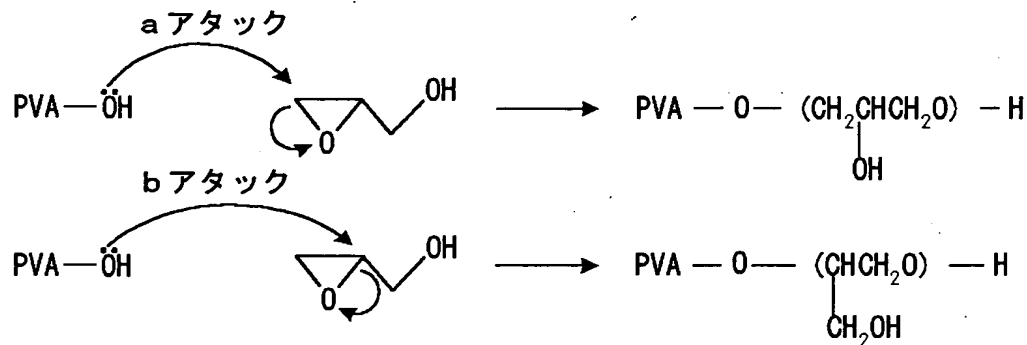
【 0 0 6 3 】

PVA の水酸基とグリシドールの反応は、a アタックと b アタックの 2 種が考えられる。1 つのグリシドールが反応すると、新しく 2 つの水酸基が生じ、その水酸基が再びグリシドールと反応する。その結果、PVA 単位の水酸基上に下記

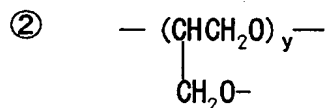
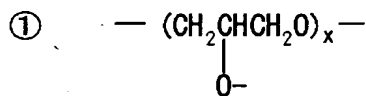
①, ②の2つの分岐鎖が導入される。

【0064】

【化7】



PVA-OH: PVAユニットの水酸基



【0065】

なお、 $x + y$ の値は1～10が好ましく、より好ましくは1～5である。 x と y の量比は特に規定されないが、一般には $x : y = 0.4 : 0.6 \sim 0.6 : 0.4$ の範囲に入る場合が多い。

【0066】

ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記のオキシラン化合物との反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行うことができる。

【0067】

具体的には、ポリビニルアルコールとグリシドールとの反応を例にとって説明すると、反応容器内に溶媒とポリビニルアルコールを仕込む。この場合、必ずしもポリビニルアルコールが溶媒に溶解する必要はなく、均一に溶けていても、或いはポリビニルアルコールが溶媒に懸濁状態であっても構わない。この溶液に所

定量の塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウムの水溶液を添加して暫く攪拌した後、溶媒で希釈したグリシドールを添加する。所定温度で所定時間反応させた後、ポリビニルアルコールを取り出す。ポリビニルアルコールが溶解していない場合は、ガラスフィルターなどを用いて濾別する。また、溶解している場合は、アルコールなどを注下して沈殿させ、その沈殿をガラスフィルターなどを用いて濾別する。精製は、水に溶解して中和し、イオン交換樹脂を通すか、透析を行い、凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得ることができる。

【0068】

なお、ポリビニルアルコールとオキシラン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1:10、より好ましくは1:20である。

【0069】

また、②の水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物は、下記一般式(5)で示されるものを用いることができる。

【0070】

【化8】



【0071】

式(5)中、Aは水酸基との反応性を有する一価置換基であり、例えばイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物基、エステル基、アミド基、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、ケイ素を含有する反応性置換基、及びその他の水酸基と反応可能な一価置換基が挙げられ、これらの中でも反応性の点からイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸塩化物基が好ましい。

【0072】

なお、カルボン酸基は酸無水物であってもよい。また、エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基が好ましい。ケイ素を含有する反応性置換基としては、末端にSiH基、SiOH基等を有するものが挙げられる。

【0073】

更に、上記イソシアネート基、エポキシ基等の水酸基との反応性基は、直接R⁷Oのオキシアルキレン基に結合していてもよく、酸素原子、硫黄原子、カルボ

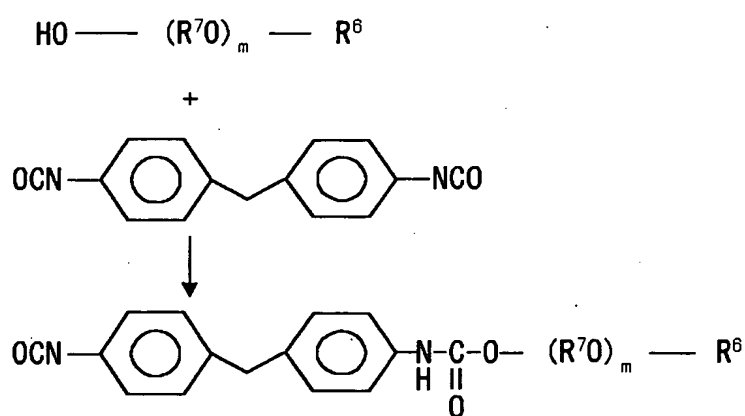
ニル基、カルボニルオキシ基、NH基、N(CH₃)基、N(C₂H₅)基等の窒素含有基、SO₂基等が介在してもよい、好ましくは炭素数1~10、特に1~6のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などを介してR⁷Oのオキシアルキレン基に結合してもよい。

【0074】

例えば、このような置換基Aを持つポリオキシアルキレン基として、ポリオキシアルキレン基の末端水酸基にポリイソシアネート化合物を反応させた物質も使用できる。この場合、イソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が使用できる。例えば、下記反応で得られるような化合物が使用できる。

【0075】

【化9】



【0076】

R⁷Oは炭素数2~5のオキシアルキレン基、例えば-CH₂CH₂O-、-CH₂CH₂CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O-、-CH₂CH(CH₂CH₃)O-、-CH₂CH₂CH₂CH₂O-などが挙げられる。mはオキシアルキレン基の付加モル数を示し、この付加モル数(m)は好ましくは1~100、より好まし

くは1～50である。

【0077】

この場合、上記式 $(R^7O)_m$ で示されるポリオキシアルキレン鎖としては、特にポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、又はポリエチレンオキシド (EO) / ポリプロピレンオキシド (PO) 共重合体鎖が好ましい。これらポリオキシアルキレン鎖の重量平均分子量は好ましくは100～3,000、より好ましくは室温で液体状態になる分子領域である重量平均分子量200～1,000の範囲のものが好ましい。

【0078】

R^6 は片末端封鎖基であり、水素原子又は炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基、又は R^8CO- 基 (R^8 は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基) を示す。

【0079】

R^8CO- 基としては、例えば R^8 は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^8 はシアノ基で置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基であり、アシル基、ベンゾイル基、シアノベンゾイル基などが好ましい。

【0080】

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 R^4 と同じものを用いることができ、特に炭素数1～8のものが好ましい。

【0081】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応は、適当な溶媒中で行う事が出来る。

【0082】

なお、ポリビニルアルコールと水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1:1～1:20、より好ましくは1:1～1:10である。

【0083】

上記ポリビニルアルコール単位にオキシアルキレン含有基を導入した高分子化合物の構造は、 ^{13}C -NMRにより確認することができる。

【 0 0 8 4 】

この場合、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物が、どれだけのオキシアルキレン基を有しているかという分析は、NMRや元素分析など種々の方法で測定可能であるが、仕込みポリマーと反応により生成したポリマーの質量増加から求める方法が簡便である。例えば、収量から求める方法は、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の仕込み量と反応により得られたオキシアルキレン基を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の質量を正確に測定し、その差から導入されたオキシアルキレン鎖の量（平均モル置換度）を上述したようにして求めることができる。

【 0 0 8 5 】

この平均モル置換度（MS）は、ビニルアルコール単位当たり何モルのオキシアルキレン基が導入されているかを示す指標であり、本発明の高分子化合物において、平均モル置換度は0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上であることが好ましい。この場合、平均モル置換度の上限値は特に制限されないが、高くても20以下であることが好ましい。平均モル置換度が小さすぎるとイオン導電性塩が溶解せず、イオンの移動度も低く、イオン導電性が低い値になってしまうおそれがあり、一方、ある程度以上高くなればイオン導電性塩の溶解性や移動度は変わらなくなるので、大きすぎても無駄になる。

【 0 0 8 6 】

上記オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、その平均重合度の大小により、室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼べるものとなる。

【 0 0 8 7 】

また、この高分子化合物は、平均重合度の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーで

はなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。

【0088】

上記のポリビニルアルコール誘導体は、その分子中の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部又は全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、 R^9CO- 基（ R^9 は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）、 R^9_3Si- 基（ R^9 は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基及びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基により封鎖されたものである。

【0089】

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 R^4 と同じものを用いることができ、特に炭素数1～8のものが好ましく、とりわけ、シアノエチル基、メチル基、エチル基、アセチル基が好ましい。

【0090】

なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

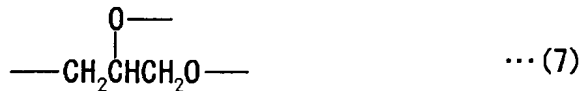
【0091】

上記（b）成分のポリビニルアルコール誘導体の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して0.01～30質量%、好ましくは0.5～20質量%である。

【0092】

次に、上記（ハ）の高分子マトリックスを構成する（c）成分のポリグリシドール誘導体は、下記式（6）で示される単位（以下、A単位という）と、下記式（7）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が分子鎖の末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

【化10】



【0093】

ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドール又は3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料として用いて重合を行うことが推奨される。

【0094】

上記重合反応としては、①水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行う方法と、②ルイス酸触媒を用いて行う方法とが知られている (Andrzej Dworak et al., *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1963-1970 (1995)、R. Toker., *Macromolecules* 27, 320-322 (1994) 参照)。

【0095】

上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上存在することが好ましい。この場合、上限は特に制限されないが、10, 000個以下であることが好ましい。ポリグリシドールに液体としての流動性が要求される場合にはA, B単位の合計が少ない方が好ましく、一方、高い粘性が要求される場合にはA, B単位の合計が多い方が好ましい。

【0096】

これらA, B単位の出現には規則性はなく、ランダムであり、例えば-A-A-A-A-, -A-A-B-, -A-B-A-, -B-A-A-, -A-B-B-, -B-A-B-, -B-B-A-, -B-B-B-などの如何なる組み合わせも可能である。

【0097】

ポリグリシドールとしては、ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量（Mw）が好ましくは200～730,000、より好ましくは200～100,000、更に好ましくは600～20,000である。この場合、重量平均分子量が2,000程度までのポリグリシドールは、室温で流動する高粘度液体であるが、重量平均分子量が3,000を超えるポリグリシドールは室温で軟性ペースト状の固体である。また、平均分子量比（Mw/Mn）が1.1～20、より好ましくは1.1～10であることが好ましい。

【0098】

上記ポリグリシドールは、その分子量の大小により室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、分子量の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼ばれるものとなる。

【0099】

また、ポリグリシドールは分子量の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。これは、広角エックス線回折の結果から結晶の存在を示唆するピークは見られないことから認められる。

【0100】

また、分子中のA単位とB単位の比率は、モル比でA : B = 1 / 9 ~ 9 / 1、好ましくは3 / 7 ~ 7 / 3である。

【0101】

このポリグリシドールは、無色透明であり、毒性もないため、各種活物質の結着バインダー物質（例えばエレクトロルミネッセンスのバインダー等）等の電気化学材料、増粘剤、アルキレングリコールの代替物などとして幅広い用途に用いることができるものである。

【0102】

上記（c）成分として上記ポリグリシドールの分子鎖の末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 R^4CO- 基（ R^4 は非置換

又は置換一価炭化水素基)、 R^4_3Si -基(R^4 は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^5)_m$ -基(R^5 は炭素数2~5のアルキレン基、 m は1~100の整数)及びリン原子を含む基から選ばれる1種又は2種以上の一価の基によって封鎖されたポリグリシドール誘導体を用いる。特に、シアノエチル基、メチル基、エチル基、アセチル基の誘導体が好ましい。

【0103】

なお、 R^4 は上述した通りであり、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

【0104】

上記(c)成分のポリグリシドール誘導体の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して0.01~30質量%、好ましくは0.5~20質量%である。

【0105】

なお、上記(a), (b), (c)成分と混合する(I)反応性二重結合を有する化合物の配合量は、高分子ゲル電解質全体に対して1~40質量%、好ましくは3~20質量%である。

【0106】

次に、(III)分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えばメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、ポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネート(ポリメリックMDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

【0107】

また、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物を反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。これらはメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)やトリレンジイソシアネート(TDI)などのイソシアネート化合物と以下に挙げるポリオール化合物を反応させることにより得るこ

とができる。

【0108】

この場合、イソシアネート化合物の〔NCO〕と、ポリオール化合物の〔OH〕の化学量論比は〔NCO〕＞〔OH〕であり、具体的には〔NCO〕：〔OH〕＝1.03／1～10／1の範囲、好ましくは1.10／1～5／1の範囲である。

【0109】

ポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス-（βヒドロキシエトキシ）ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3,9-ビス-（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕-ウンデカンなどが挙げられる。

【0110】

また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用することができるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えばエチレンジアミン、1,6-ジアミノヘキサン、1,4-ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンアミン等のポリアミン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の〔NCO〕と、アミン化合物の〔NH₂〕、〔NH〕の化学量論比は〔NCO〕＞〔NH₂〕＋〔NH〕である。

【0111】

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、三次元網目構造を形成することができない。三次元網目構造を形成するためには、これらの化合物に2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させることにより、三次元網目構造を形成することができる。このような2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス(β ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

【0112】

しかし、これらの(III)分子中にイソシアネート基を有する化合物と、このイソシアネート基と反応可能な2つ以上の活性水素基を有する化合物は、混合するとすぐに反応を始めてしまうため、別々に脱水処理を行い、処理後混合し、プレゲル組成物として使用する。

【0113】

イソシアネート化合物は、基本的にはあまり水分を含有していないが、イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物を反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物のように、ポリオキシアルキレン構造を有する化合物もあるため、脱水処理を行うことが好ましい。

【0114】

本発明においては、上記のようなプレゲル組成物を脱水処理し、含水率をカールフischer滴定値で1, 000ppm以下に低減したプレゲル組成物を用いて、高分子ゲル電解質を得るものである。

【0115】

なお、脱水処理を施さない上記のようなプレゲル組成物の含水率（カールフィッシャー滴定値）は、通常 1, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 p p m であり、水分はプレゲル組成物調製時の原料、製造過程等から混入するものである。

【 0 1 1 6 】

本発明において、上記プレゲル組成物の脱水処理は、共沸剤として、電池又はキャパシタに使用される有機電解液用非水溶媒、好ましくは 6 0 ° C 以上、より好ましくは 8 0 ° C 以上、さらに好ましくは 1 0 0 ° C ~ 2 5 0 ° C に沸点をもっている有機電解液用非水溶媒を用いて行うことが望ましい。このような共沸剤としては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の電気化学的に安定な有機電解液用非水溶媒が挙げられる。特に好ましいのは、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートである。

【 0 1 1 7 】

共沸剤の添加量としては、プレゲル組成物に対し、好ましくは 1 ~ 2 0 0 重量%、より好ましくは 5 ~ 1 0 0 重量%、最も好ましいのは 8 ~ 3 0 重量%である。

【 0 1 1 8 】

脱水処理条件は適宜選定されるが、反応温度は 2 0 ~ 1 3 0 ° C、より好ましくは 4 0 ~ 8 0 ° C が望ましい。温度は高い方が脱水されやすいが、高すぎると反応性二重結合が重合を開始してしまったり、ポリマー電解質の組成が変わってしまうことがあるので好ましくない。真空度は約 10^{-2} ~ 10^{-3} T o r r 程度が好ましい。

【 0 1 1 9 】

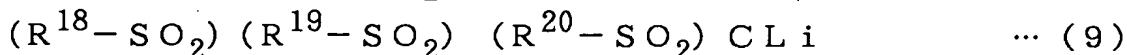
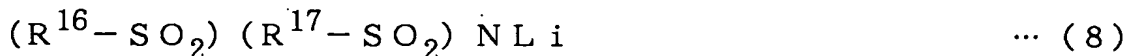
脱水処理方法としては、プレゲル組成物に上記添加量で、共沸剤を添加し、脱水処理後、有機電解液を調整し、電解質溶液を作成することが好ましいが、プレゲル組成物に共沸剤と、あらかじめ設計している有機電解液を添加し、共沸剤分のみを蒸留脱水し、電解質溶液を得ることもできる。

【 0 1 2 0 】

本発明においては、上記含水率が1,000ppm以下のプレゲル組成物により、電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液をゲル化して、高分子ゲル電解質を得ることができ、この高分子ゲル電解質は二次電池や電気二重層キャパシタの電解質として用いられる。

【0121】

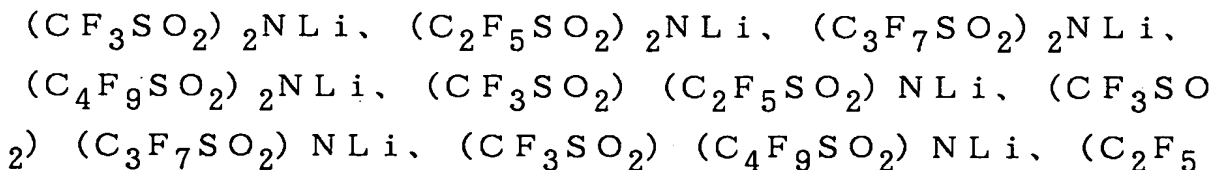
ここで、電解液を構成する電解質塩としては、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ等に使用されるものであれば特に制限なく使用することができる。例えば、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。具体的には、①4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、下記一般式(8)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩、下記一般式(9)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4フェニル硼酸リチウム等のリチウム塩；②過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4フッ化硼酸ナトリウム、6フッ化リン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等のナトリウム塩；③ヨウ化カリウム、4フッ化硼酸カリウム、6フッ化リン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等のカリウム塩が挙げられる。



〔式(8)，(9)中、 $R^{16} \sim R^{20}$ は、それぞれエーテル基を1個又は2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕

【0122】

上記一般式(8)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表わされるものなどが挙げられる。



$\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{SO}_2)_2\text{NLi}$

【0123】

上記一般式(9)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表わされるものなどが挙げられる。

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、
 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、
 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{CLi}$ 、
 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{CLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{CLi}$ 、
 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)\text{CLi}$ 、
 $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{SO}_2)_3\text{CLi}$

【0124】

また、電気二重層キャパシタ用の第4級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウム/6フッ化リン酸塩、テトラエチルアンモニウム/6フッ化リン酸塩、テトラプロピルアンモニウム/6フッ化リン酸塩、メチルトリエチルアンモニウム/6フッ化リン酸塩、テトラエチルアンモニウム/4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム/過塩素酸塩等、若しくは鎖状アミジン類、環状アミジン類(イミダゾール類、イミダゾリン類、ピリミジン類、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)等)、ピロール類、ピラゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、トリアゾール類、ピリジン類、ピラジン類及びトリアジン類、ピロリジン類、モルフォリン類、ピペリジン類、ピペラジン類等の4級塩などが挙げられる。

【0125】

これらの中でも、リチウム系電池には、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、上記一般式(8)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩及び上記一般式(9)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩が特に高いイオン伝導度を示し、かつ熱安定性にも優れた電解質塩であるため好ましい。なお、これら

電解質塩は1種を単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

【0126】

また、電気二重層キャパシタの場合には、上記電解質塩以外にも、通常電気二重層キャパシタに用いられる電解質塩を用いることができるが、特に一般式： $R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}N^+$ 又は $R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}P^+$ （但し、 $R^{21}\sim R^{24}$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数1～10のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組合せた塩が好ましい。

【0127】

具体的には、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ （Phはフェニル基を示す）、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0128】

電解液中の電解質塩の濃度は、通常0.05～3mol/L、好ましくは0.1～2mol/Lである。電解質塩の濃度が低すぎると十分なイオン伝導性を得ることができない場合がある。一方、高すぎると溶剤に完全に溶解できない場合がある。

【0129】

上記電解質塩を溶解する非水有機溶媒としては、例えば環状又は鎖状炭酸エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状又は鎖状エーテル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物等の化合物、又はこれらの混合物を用いることができる。

【0130】

環状炭酸エステルとしては、例えばプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えばジメチルカーボネート（D

MC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状又は鎖状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、例えばリン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリクロロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリパーフルオロエチル)、2-エトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1,3,2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、例えばγ-ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えばアセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えばジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル又はこれらの混合物を用いた場合、高い充放電特性及び出力特性等の電池性能を示すので好ましい。

【0131】

なお、電解液には、必要に応じて、正極や負極との界面における抵抗を低下させて充放電サイクル特性を向上させる目的やセパレータとの濡れ性を向上させることを目的として、ポリイミド、ポリアセタノール、ポリアルキレンスルファイド、ポリアルキレンオキサイド、セルロースエステル、ポリビニルアルコール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、シリコングリコール、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエチレンオキサイド、アミド系化合物、アミン系化合物、リン酸系化合物、フッ素系非イオン界面活性剤などの各種化合物を1種又は2種以上添加することができ、これらの中でもフッ素系非イオン界面活性剤が好ましい。

【0132】

次に、二次電池、電気二重層キャパシタについて説明する。

【0133】

〈本発明の二次電池〉

本発明の二次電池は、正極と負極と電解質とを含むものである。この場合、電解質として上記の高分子ゲル電解質を用いる。

【0134】

上記正極は、正極集電体の表裏両面又は片面にバインダー樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものである。なお、バインダー樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶解混練した後、押出し、フィルム成形することにより正極に形成することもできる。

【0135】

バインダー樹脂としては、上記の高分子ゲル電解質で用いたプレゲル組成物、その他通常二次電池の電極バインダー樹脂として用いられるものを適宜用いることができるが、特に高分子ゲル電解質のプレゲル組成物と同じ高分子材料をバインダー樹脂として用いることが電池の内部抵抗を下げる点で好ましい。

【0136】

正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウムが性能と価格の両面から好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0137】

上記正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_2 等のI族金属化合物、 TiS 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_4 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 Fe

O、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_2 等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

【0138】

また、リチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質として、リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物又はリチウムイオン含有カルコゲン化合物などが用いられる。

【0139】

このようなリチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等が挙げられる。

【0140】

上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。

【0141】

なお、正極用バインダー組成物には、上記バインダー樹脂と正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0142】

上記正極用バインダー組成物において、バインダー樹脂100質量部に対して正極活物質の添加量は1,000～5,000質量部、好ましくは1,200～3,500質量部であり、導電材の添加量は20～500質量部、好ましくは50～400質量部である。

【0143】

上記正極用バインダー組成物は、正極活物質粒子との結着性、及び正極集電体との密着性が高いため、少量のバインダー樹脂の添加で正極を作製することがで

き、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電池の内部抵抗を下げる事が可能となるものである。

【0144】

上記正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部程度である。

【0145】

正極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200 μ m、特に50～150 μ mの均一な厚みに形成することが好ましい。この場合、本発明の高分子ゲル電解質のプレゲル組成物を正極用バインダー樹脂として用いる場合には、上記のようにして正極を作成した後、この正極を本発明の可塑剤に浸漬し、膨潤させることにより正極を得ることができる。

【0146】

上記負極は、負極集電体の表裏両面又は片面にバインダー樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。なお、バインダー樹脂としては、正極と同じものを用いることができ、バインダー樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極に形成することもできる。

【0147】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅が性能と価格の両面から好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0148】

上記負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され、例えばリチウム二次電池の負極として用いる場合には、アルカリ金属、アルカリ合金、炭素材料、上記正極活物質と同じ材料等を用いることができる。

【0149】

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

【0150】

また、炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等が挙げられる。

【0151】

リチウムイオン二次電池の場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料を使用することができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。

【0152】

なお、負極用バインダー組成物には、バインダー樹脂と負極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0153】

上記負極用バインダー組成物において、バインダー樹脂100質量部に対して負極活物質の添加量は500～1,700質量部、好ましくは700～1,300質量部であり、導電材の添加量は0～70質量部、好ましくは0～40質量部

である。

【0154】

上記負極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、負極用バインダー組成物100質量部に対して30~300質量部程度である。

【0155】

負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10~200 μ m、特に50~150 μ mの均一な厚みに形成することが好ましい。この場合、本発明の高分子ゲル電解質のプレゲル組成物を負極用バインダー樹脂として用いる場合には、上記のようにして負極を作成した後、この正極を本発明の可塑剤に浸漬し、膨潤させることにより負極を得ることができる。

【0156】

得られる正負極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に高分子電解質溶液を含浸させた後、反応硬化させてなるセパレータ、又は②上記本発明の高分子ゲル電解質を用いることが好ましい。

【0157】

上記①のセパレータ基材としては、特に制限されないが、例えばフッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布から選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0158】

本発明の二次電池は、上記のようにして得られる正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、又は捲回させて、更にラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶又はラミネートパック等の電池容器に収容し、本発明の高分子電解質溶液を充填し、反応硬化させた後、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電池に組み立てられる。

【0159】

得られる本発明の二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲の広いものであり、特にリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池として好適なものである。

【0160】

本発明のリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【0161】

〈本発明の電気二重層キャパシタ〉

本発明電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極間に電解質を介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、電解質として上記高分子ゲル電解質を用いるものである。

【0162】

ここで、上記分極性電極は、バインダー樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなるものである。なお、分極性電極は、バインダー樹脂と活性炭とを主成分として含む分極性電極用バインダー組成物を熔融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することでも

きる。

【 0 1 6 3 】

バインダー樹脂としては、上記高分子ゲル電解質で用いたプレゲル組成物、その他通常電気二重層キャパシタの電極バインダー樹脂として用いられるものを適宜用いることができるが、特に上記高分子ゲル電解質のプレゲル組成物と同じ高分子材料をバインダー樹脂として用いることがキャパシタの内部抵抗を下げる点で好ましい。

【 0 1 6 4 】

活性炭の原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはこれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤなどが挙げられ、これらの原料を炭化後、賦活化することにより活性炭を得ることができる。

【 0 1 6 5 】

これらの中でも、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物でアルカリ賦活した後、粉碎して得られる微粒子状の活性炭が好ましい。この場合、特に制限されないが、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料としては繊維状炭素質材料を用いることが好ましい。

【 0 1 6 6 】

上記活性炭の中で好ましいのは、窒素吸着等温線から求めた細孔分布において、細孔半径 10 Å 以下の細孔容積が全細孔容積の 70 % 以下であり、これにより、非水系電解質溶液、特に有機系電解質溶液を用いた場合における最適な細孔分布を有する活性炭が得られ、有機系電解質溶液が細孔内部にまで十分に浸透し、活性炭表面にカチオン又はアニオンを効率良く吸着して電気二重層を形成し得、高い電気エネルギーを貯蔵できるものである。

【 0 1 6 7 】

ここで、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔分布は、真空脱気後の活性炭試料を窒素ガスを用いた連続容量法により測定するものであり、10 Å以上の細孔の容積 (cc/g) はポア ディストリビューション プロット (pore distribution plot) よりB J H法による脱着等温線から算定する。一方、10 Å以下の細孔の容積 (cc/g) はMP-プロットよりMP法による吸着等温曲線から算定する。

【0168】

この場合、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔半径10 Å以下の細孔容積が全細孔容積の70%以下であり、好ましくは50%以下、より好ましくは30%以下、更に好ましくは0~30%である。細孔半径10 Å以下の細孔容積が多すぎると活性炭の全細孔容積が大となり、容積当りの静電容量が小さくなってしまう場合がある。

【0169】

また、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔分布の最頻値の細孔半径が15~500 Å、好ましくは20~200 Å、より好ましくは50~120 Åである。更に、本発明の活性炭は、細孔半径が10 Åを超える細孔の中で細孔半径20~400 Åの範囲の細孔の分率が50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。なお、細孔半径が10 Åを超える細孔の中で細孔半径20~400 Åの範囲の細孔の分率が100%であっても構わない。

【0170】

活性炭は上記細孔半径の条件を満たすと同時に、窒素吸着B E T法で測定した比表面積が1~500 m²/g、好ましくは20~300 m²/g、より好ましくは20~200 m²/g、更に好ましくは20~150 m²/g、最も好ましくは50~150 m²/gである。比表面積が小さすぎると活性炭の電気二重層を形成する面積が小さくなりすぎて静電容量が低下する場合がある。一方、比表面積が大きすぎるとイオン分子を吸着することができない活性炭のミクロ孔及びサブミクロ孔が多くなり、また、電極密度が小さくなり、静電容量が低下する場合がある。

【0171】

上記活性炭は、粉碎後の累積平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ であるものが好適である。これらの中でもメソフェーズピッチ系炭素繊維をアルカリ賦活後、粉碎して得られる累積平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ である微粒子状活性炭が好ましい。

【0172】

ここで、累積平均粒径とは、微粒子状炭素質材料の粒度分布を求め粉体の集団の全体積を 100% として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが 50% となる点の粒径（中心径：メジアン径）のことをいう。

【0173】

このように活性炭をアルカリ賦活後、粉碎することにより累積平均粒径を更に小さくし得、電気二重層キャパシタ用分極性電極に活性炭を細密充填することができ、電極密度を上げることができると共に、繊維状の活性炭に比べて電極塗工用のペーストを集電体上に塗り易く、プレス成形により均一な厚みを有する電極を容易に作製することができるものである。

【0174】

この場合、活性炭の配合量は、バインダー樹脂 100 質量部に対して $500\sim 10,000$ 質量部、好ましくは $1,000\sim 4,000$ 質量部である。活性炭の添加量が多すぎると分極性電極用バインダー組成物の接着力が低下し、集電体との接着性が劣る場合がある。一方、少なすぎると分極性電極の抵抗が高くなり、作成した分極性電極の静電容量が低くなる場合がある。

【0175】

分極性電極用バインダー組成物には、上記バインダー樹脂及び活性炭以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。

【0176】

このような導電材としては、分極性電極用バインダー組成物に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛

、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均粒径は10～100nm、特に20～40nmであることが好ましい。

【0177】

この導電材の配合量は、バインダー樹脂100質量部に対して0～300質量部、好ましくは50～200質量部である。導電材の配合量が多すぎると活性炭の割合が減少して静電容量が低下する場合がある。一方、少なすぎると導電性付与効果が不十分となる場合がある。

【0178】

分極性電極用バインダー組成物は、通常、希釈溶剤を加えてペースト状で用いられる。この希釈溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。なお、希釈溶剤の添加量は分極性電極用バインダー組成物100質量部に対して30～300質量部であることが好ましい。

【0179】

なお、分極性電極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションローラー等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活性炭層の厚さを10～500 μ m、特に50～400 μ mの均一な厚みに形成することが好ましい。本発明の高分子ゲル電解質のプレゲル組成物を分極性電極用バインダー樹脂として用いる場合には、上記のようにして分極性電極を作成した後、この分極性電極を本発明の可塑剤に浸漬し、膨潤させることにより分極性電極を得ることができる。

【0180】

得られる一対の分極性電極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に高分子電解質溶液を含浸させた後、反応硬化させてなるセパレータ、又は

②上記本発明の高分子ゲル電解質を用いることが好ましい。

【0181】

上記①のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、又はこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0182】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一对の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、又は捲回させて、更にコイン型やラミネート型に形成し、これをキャパシタ缶又はラミネートパック等のキャパシタ容器に収容し、本発明の高分子電解質溶液を充填し、反応硬化させた後、キャパシタ缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電気二重層キャパシタに組み立てられる。

【0183】

得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲の広い高性能なものである。

【0184】

本発明の電気二重層キャパシタは、パソコンや携帯端末等のメモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【0185】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発

明は下記実施例に制限されるものではない。

【0186】

〔合成例1〕 不飽和ポリウレタン化合物の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め脱水した水酸基価36.1のエチレンオキシド（EO）／プロピレンオキシド（PO）ランダム共重合ジオール（但し、EO／PO＝7／3（モル比））870質量部と、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート107.4質量部と、溶媒としてメチルエチルケトン100質量部を仕込み、80℃で3時間攪拌、混合してイソシアネート基末端のポリウレタンプレポリマーを得た。

【0187】

その後、反応器ごと50℃に冷却し、ベンゾキノン0.3質量部、ジブチル錫ラウレート5質量部、ヒドロキシエチルアクリレート16.3質量部、1，4-ブタンジオール6.3質量部を加えて、50℃で3時間反応させた後、減圧下でメチルエチルケトンを除去し、不飽和ポリウレタン化合物を得た。

【0188】

得られた不飽和ポリウレタン化合物についてGPCで重量平均分子量を測定したところ、17,300と6,200の分布を有することが認められた。

【0189】

〔合成例2〕 セルロース誘導体の合成

8gのヒドロキシプロピルセルロース〔モル置換度（MS）＝4.65、日本曹達（株）製〕を400mLのアクリロニトリルに懸濁させ、4質量％の水酸化ナトリウム水溶液1mLを加えて30℃で4時間攪拌した。

【0190】

上記の反応混合液を酢酸を用いて中和した後、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。

【0191】

不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、

乾燥した。

【0192】

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところN%が7.3質量%であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は94%であった。

【0193】

〔実施例1〕

攪拌器を備えた反応器に合成例1で合成した不飽和ウレタン化合物60質量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）30質量部と、共沸剤としてエチルメチルカーボネート9質量部を仕込んだ。この状態での水分含有量は14,560ppmであった。次に、真空ポンプで減圧状態にし、キャピラリーで少量の乾燥空気を送り込みながら、60℃、0.5時間攪拌しながら共沸脱水を行い、プレゲル組成物を得た。共沸物を液体窒素で冷却し回収したところ、9.02質量部回収された。

【0194】

脱水処理されたプレゲル組成物をカールフィッシャーにて水分率の測定、B型粘度計にて粘度測定を行った。これらの結果を表1に示す。

【0195】

〔イオン導電性高分子電解質溶液の作成〕

非水溶媒としてエチレンカーボネート：ジエチルカーボネートを体積比1：1で混合し、支持塩として1.43mol/kgの6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解し、電解液を調整した。この電解液90質量部に対して、実施例1で得られたプレゲル組成物10質量部を添加した。さらに、アゾビスイソブチロニトリル0.5質量部を加え、電解質溶液を得た。

【0196】

即ち、電解質は、6フッ化リン酸リチウム1モルに対して6フッ化リン酸リチウム重量+非水溶媒重量+不飽和ウレタン化合物重量+メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート重量+アゾビスイソブチロニトリル重量=1kgになるように仕込まれており、電解質は6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）1.43

mol/kgである。

【0197】

〔二次電池の作成〕

＜正極の作製＞

正極活物質として LiCoO_2 90質量部と、導電材としてケッチェンブラック6質量部と、予じめN-メチル-2-ピロリドン90質量部にポリフッ化ビニリデン(PVdF)10質量部を溶かしておいた樹脂溶液を40質量部と、N-メチル-2-ピロリドン20質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 80°C で2時間乾燥して、正極を作製した。

【0198】

＜負極の作製＞

負極活物質としてMCMB(MCMB6-28;大阪ガスケミカル(株)製)90質量部と、予じめN-メチル-2-ピロリドン90質量部にポリフッ化ビニリデン(PVdF)10質量部を溶かしておいた樹脂溶液を100質量部と、N-メチル-2-ピロリドン20質量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 80°C で2時間攪拌して、負極を作製した。

【0199】

得られた正極と負極とを用いて、セパレータ基材を正負極間に介在させて、実施例1のポリマー電解質溶液を注液し、ラミネートを封止後、反応硬化を目的として、 80°C 、2時間加熱し、ラミネート型二次電池を作成した。

【0200】

〔充放電試験〕

この実施例1のラミネート型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充放電試験を200サイクル行った。そして1サイクル目の容量に対する200サ

イクル目の容量の割合をサイクル劣化度として測定した。その結果を表 1 に示す。

【0201】

〔実施例 2〕

合成例 2 で合成したセルロース誘導体 6 質量部と、合成例 1 で合成した不飽和ウレタン化合物 6 0 質量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）3 0 質量部と、共沸剤としてエチルメチルカーボネート 9 質量部を仕込み、攪拌混合し溶解させた。その水分含有量は 1 6 , 8 8 0 p p m であった。

【0202】

この混合液を、攪拌器を備えた反応器に仕込み、真空ポンプで減圧状態にし、キャピラリーで少量の乾燥空気を送り込みながら、6 0 ℃、0. 5 時間攪拌しながら共沸脱水を行い、プレゲル組成物を得た。共沸物を液体窒素で冷却し、回収したところ 9. 0 3 質量部回収された。得られたプレゲル組成物を実施例 1 と同様にして二次電池を作成し、評価及び測定を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【0203】

〔実施例 3〕

実施例 1 において使用したエチルメチルカーボネートの代わりに、ジエチルカーボネートを用いる以外は実施例 1 と同様にして共沸脱水し、実施例 3 のプレゲル組成物を得た。そして同様に二次電池を作成し、評価及び測定を行った。これらの結果を表 1 に示す。

【0204】

〔比較例 1〕

合成例 1 で合成した不飽和ウレタン化合物 6 0 質量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数＝9）3 0 質量部、補助溶媒としてメタノールを 4 5 質量部仕込んだ。この状態における水分含有量は 1 4 , 5 6 0 p p m であった。次に、これにあらかじめ 2 0 0 ℃で 1 2 時間で加熱脱水処理をしたナトリウム型モレキュラシーブ 4 A を加え、5 日間放置し、

脱水した。その後、60℃で蒸留し、メタノールを除去した。そして、上記同様に二次電池を作成し、評価及び測定を行った。これらの結果を表1に示す。

【0205】

〔比較例2〕

攪拌器に備えた反応器に合成例1で合成した不飽和ウレタン化合物60質量部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）30質量部を仕込んだ。この状態における水分含有量は14,560ppmであった。次に、真空ポンプで減圧状態にし、キャピラリーで少量の乾燥空気を送り込みながら、80℃、15時間攪拌しながら脱水を行った。そして、上記同様に二次電池を作成し、評価及び測定を行った。これらの結果を表1に示す。

【0206】

【表1】

	水分率	粘度 (cP)	充放電サイクル劣化度 (%)
実施例1	40	213	90
実施例2	48	356	87
実施例3	42	217	87
比較例1	104	205	68
比較例2	160	8520	49

【0207】

【発明の効果】

本発明によれば、含水率の低いプレゲル組成物を得ることができ、このプレゲル組成物を用いた高分子ゲル電解質は安定性が高いものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 電解質塩を非水溶媒に溶解した有機電解液に添加してこれをゲル化することにより高分子ゲル電解質を得るプレゲル組成物であって、含水率（カールフィッシャー滴定値）が1, 0 0 0 p p m以下であることを特徴とする高分子電解質用プレゲル組成物。

【効果】 本発明によれば、含水率の低いマトリックス高分子を得ることができ、このマトリックス高分子を用いた高分子ゲル電解質は安定性が高いものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

氏 名 日清紡績株式会社